

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/27752
C01F 7/00, D21H 17/67, 19/38		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 2000 (18.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP98/07174	(81) Bestimmungsstaaten: NO, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	10. November 1998 (10.11.98)	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RETHMANN LIPPEWERK GMBH [DE/DE]; Brunnenstrasse 138, D-44536 Lünen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEHMKUHL, Josef [DE/DE]; Königsteinerstrasse 33, D-65719 Hofheim (DE). FENDEL, Ansgar [DE/DE]; Friedenstrasse 13, D-44139 Dortmund (DE). BINGS, Hubert [DE/DE]; Brunnenstrasse 138, D-44536 Lünen (DE).		
(74) Anwalt: HARTMANN, Günter, Pienzenauerstrasse 2, D-81679 München (DE).		

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CALCIUM COMPOUNDS CONTAINING WATER OF CRYSTALLISATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KRISTALLWASSER-HALTIGER CALCIUMVERBINDUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to the production of calcium compounds containing water of crystallisation by means of a chemical reaction between an aqueous alkaline sodium aluminate solution and solid or dissolved or suspended calcium (hydr)oxide in the presence of carbon dioxide or carbonate; and to the use of these compounds. The resulting precipitate is separated by sedimentation, dehydration, drying and/or calcination and/or grinding or suspending the resulting filter cake and reacted with at least one mineral acid and/or at least one salt of the same. The resulting precipitate, which contains water of crystallisation, is separated by sedimentation, dehydration, drying and/or grinding. The resulting compounds can be used as fillers or as extra white pigments for producing and surface-treating paper, cardboard or card, for producing paints and lacquers, as a flame-retardant filler for fire-protecting construction materials and as a filler for producing plasterboards or building slabs or as a hydraulically active additive for producing expansive cements, expansive plasters and screed and as a swelling component for explosion-protected explosives.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung Kristallwasser-haltiger Calciumverbindungen durch chemische Reaktion zwischen einer wässrigen alkalischen Natriumaluminat-Lösung und festem oder gelöstem bzw. suspendiertem Calcium(hydr)oxid in Gegenwart von Kohlendioxid oder Carbonat und Abtrennung des dabei erhaltenen Präzipitats durch Sedimentation, Entwässerung, Trocknung und/oder Calcinierung und/oder Mahlung oder Suspendieren des erhaltenen Filterkuchens und Umsetzung desselben mit mindestens einer Mineralsäure und/oder mindestens einem Salz derselben und Abtrennung des dabei erhaltenen Kristallwasser-haltigen Präzipitats durch Sedimentation, Entwässern, Trocknen und/oder Mahlen. Die dabei erhaltenen Verbindungen sind verwendbar als Füllstoffe oder hochweisse Pigmente bei der Herstellung und Oberflächenbeschichtung von Papier, Pappe oder Karton, bei der Herstellung von Farben und Lacken, als flammhemmender Füllstoff für den Brandschutz in Baustoffen sowie als Füllstoff zur Herstellung von Gips- bzw. Bauplatten oder als hydraulisch aktives Additiv zur Herstellung von Quellzementen, Quellgipsen und Estrichen sowie als Quellkomponente für explosionsfreie Sprengmittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

10

15 Verfahren zur Herstellung Kristallwasser-haltiger Calciumverbindungen

Die Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung Kristallwasser-haltiger Calciumverbindungen, insbesondere ionogen gebundener Verbindungen auf Calciumaluminathydrat- und Calciumaluminatsalz-Basis, vorzugsweise der entsprechenden Sulfate, Silicate, Carbonate, Fluoride und/oder Chloride. Die dabei erhaltenen unterschiedlichen Verbindungen sind verwendbar als Füllstoffe oder hochweiße Pigmente bei der Herstellung und Oberflächenbeschichtung von Papier, Pappe oder Karton, bei der Herstellung von Farben und Lacken, beispielsweise bei der Herstellung von Farben und Lacken für den Innen- und Außenbereich oder für den Rostschutz auf Metallen, als flammhemmender Füllstoff für den Brandschutz in Baustoffen, Isoliermaterialien, Putzen, Tapeten, Pappen, Papieren und Farben sowie als Füllstoff zur Herstellung von Gips- bzw. Bauplatten, Putzen, Farben oder als hydraulisch aktives Additiv zur Herstellung von Quellzementen, Quellgipsen und Estrichen sowie als Quellkomponente für explosionsfreie Sprengmittel.

Füllstoffe und Additive, insbesondere mineralische Füllstoffe und Additive, werden in großem Umfang unter anderem in der Kunststoff-, Farben-, Reifen- und Keramikindustrie sowie in der Baustoffindustrie, insbesondere in der Zellstoff- und Papierindustrie, verwendet.

5

- Papier, Karton und Pappe werden beispielsweise aus einer wässrigen Suspension im wesentlichen durch Entwässern, Trocknen und Pressen hergestellt. Dabei werden neben Faserstoffen wie Cellulose und Holzschliff unter anderem auch Füllstoffe, vorzugsweise die natürlichen Minerale Kaolin (Aluminosilicate) und Kreide (Calciumcarbonat), verwendet. Je nach Anforderung an die Papier- bzw. Kartonqualität (Bedruckbarkeit, Weißgrad, Glanz, Festigkeit und dgl.) ist der mengenmäßige Einsatz von Füllstoffen jedoch begrenzt. In der Regel liegt er bei 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Papierge wicht. In Deutschland werden in der Papierindustrie pro Jahr etwa 3 Millionen Tonnen Füllstoffe verbraucht.

- Mineralische Natur-Füllstoffe müssen abgebaut, gereinigt (z.B. gewaschen) und gemahlen werden. Höhere Qualitätsanforderungen der Füllstoff-Verarbeiter haben dazu geführt, daß vermehrt synthetische Präzipitate, vorzugsweise gefälltes Calciumcarbonat, eingesetzt werden. Man hat auch bereits mehrfach versucht, Gips (Calciumsulfat) als Füllstoff einzusetzen, insbesondere die in großen Mengen anfallenden Reaktionsprodukte aus den Rauchgas-Entschwefelungsanlagen von Kraftwerken (REA-Gips). Dies scheiterte bisher jedoch daran, daß Calciumsulfat bis zu einer Konzentration von etwa 2 g SO_4^{2-} pro Liter wasserlöslich ist und kein ausreichender "Weißgrad" erreicht wurde. Bei der Papierherstellung kommt es im Prozeßwasserkreislauf zu einer Anreicherung von gelöstem Calciumsulfat und daher zu unerwünschten Ablagerungen sowie zu mikrobiologischen Problemen (beispielsweise durch Bakterien wie Desulfovibrio oder Desulfazomaculum).

30

In der Papierindustrie wird bereits ein Calciumaluminiumsulfat-Präzipitat als Streichpigment für hochwertige Papiere eingesetzt. Dieses Produkt wird aus

3

den Rohstoffen Aluminiumsulfat und Kalkhydrat nach der folgenden Reaktionsgleichung gewonnen:



5

Weil die obengenannte chemische Reaktion spontan nur bei hohem pH-Wert > 12 abläuft, ist ein Überschuß an Kalkhydrat erforderlich. Weiterhin können nach dieser Methode nur Suspensionen mit einem Feststoffgehalt < 50 % hergestellt werden, die u.a. als Satinweiß bekannt sind.

10

Ein weiterer großer Anwendungsbedarf für mineralische Füllstoffe ergibt sich in der gesamten Baustoffindustrie. Die Entwicklung geht hier zur Fertigbauweise und dem vermehrten Einsatz von Bauplatten. Diese sollen möglichst stabil, wärme- und schalldämmend, aber dennoch leicht und mit guten Brandschutzeigenschaften ausgestattet sein. Aus diesem Grund werden in steigendem Maße Bauplatten auf der Basis von Gips, entweder als Gipskartonplatten (außen Karton, innen Gips) oder als Gipsfaserplatten (z.B. Gemische von Papierfasern und Gips) hergestellt. Gips hat einen Kristallwasseranteil von 2 mol bzw. 21 Gew.-%. Somit ist ein gewisser Brandschutz gewährleistet. Dieser 15
Brandschutz könnte jedoch mit Calciumaluminatsalz-Präzipitaten mit höherem Gehalt an Kristallwasser deutlich verbessert werden.
20

Ein weiterer Anwendungsfall ergibt sich bei der Herstellung von Dämmplatten auf der Basis von Fasern oder andersartiger Isoliermaterialien. Diese werden 25 aus Zellstoff, Altpapier, Alttextilien, Kokos u.a. Faserstoffen durch Pressen hergestellt und müssen durch Zugabe von geeigneten Additiven einen ausreichenden Brandschutz aufweisen. Als Brandschutzmittel eignen sich dafür mineralische Stoffe mit einem hohen Kristallwassergehalt.

30 Eine weitere Möglichkeit für die Anwendung von Calciumaluminat-Produkten in der Baustoffindustrie ist der Einsatz als Quellkomponente. Hier werden Calciumaluminate und Calciumsulfoaluminate verwendet, deren Herstellung durch

4

Sintern von Rohstoffen wie Bauxit, Gips und Kalk bei sehr hohen Temperaturen von bis zu 1400°C erfolgt. Diese Herstellung ist sehr kostenintensiv und aufwendig. Eine alternative kostengünstigere Herstellung von Quellkomponenten wäre daher sehr erwünscht.

5

Aufgabe der Erfindung war es daher, Kristallwasser-haltige Calciumverbindungen zu finden, die sich im Rahmen eines großtechnisch durchführbaren Verfahrens als Präzipitate leicht herstellen lassen und die mit Vorteil auf den obengenannten Anwendungsbereichen eingesetzt werden können.

10

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst werden kann durch ein Verfahren zur Herstellung Kristallwasser-haltiger Calciumverbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- 15 a) durch chemische Reaktion zwischen einer wässrigen alkalischen Natriumaluminat-Lösung und festem oder gelöstem bzw. suspendiertem Calcium(hydr)oxid in Gegenwart von Kohlendioxid oder Carbonat ein Präzipitat aus einem Gemisch von Kristallwasser-haltigen Calciumaluminathydraten mit der folgenden modalen Summenformel herstellt (nachstehend allgemein als "Kristallwasser-haltiges Calciumaluminhydrat" bezeichnet):



- 25 b) das dabei erhaltene Präzipitat in an sich bekannter Weise durch Sedimentation abtrennt, entwässert, gegebenenfalls mit Wasser wäscht und den dabei erhaltenen Filterkuchen trocknet und/oder calciniert und/oder mahlt,
- 30 c) oder den Filterkuchen der Stufe (b) in Wasser suspendiert und mit mindestens einer Mineralsäure und/oder mindestens einem Salz derselben versetzt unter Bildung eines Kristallwasser-haltigen Calciumalumi-

natsalz-Präzipitats, das man in an sich bekannter Weise durch Sedimentation abtrennt, entwässert, gegebenenfalls mit Wasser wäscht und den dabei erhaltenen Filterkuchen zerkleinert.

- 5 Als wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung setzt man vorzugsweise eine Abfallbeizlauge ein, wie sie bei der Oberflächenbehandlung von Aluminiummetall mit Natronlauge gewonnen wird.

Eine besonders bevorzugt verwendete wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung bzw. Abfallbeizlauge ist eine solche, in der Na_2O und Al_2O_3 in einem Molverhältnis von (1,0 bis 10,0):1, vorzugsweise von (1,2 bis 2,5):1, vorliegen.

- Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung legt man in der Stufe (a) eine verdünnte Natronlauge vor und gibt dann die alkalische Natriumaluminatlösung zu, der man dann Calciumhydroxid oder Calciumoxid in fester oder gelöster bzw. in Natronlauge suspendierter Form zusetzt. Die Reihenfolge der Zugabe von Natriumaluminatlösung und Calcium(hydr)oxid kann aber auch umgekehrt werden.
- 20 Als Calciumverbindung(en) verwendet man vorzugsweise Kalkmilch (Kalkhydrat bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$), oder Branntkalk (CaO).

Die Calciumverbindung(en) wird (werden) vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 8 mol CaO-Äquivalenten, insbesondere von 3 bis 5 mol CaO-Äquivalenten, auf 1 mol Al_2O_3 -Äquivalent eingesetzt.

- Die Präzipitatfällung in der Stufe (a) wird vorzugsweise innerhalb einer Reaktionszeit von 5 bis 3000 min, insbesondere von 60 bis 600 min, bei einer Temperatur von 5 bis 60°C, vorzugsweise von 30 bis 50°C, durchgeführt. Dabei entsteht ein weißes Kristallwasser-haltiges Calciumaluminathydrat-Präzipitat.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird das Calciumaluminathydrat-Präzipitat in der Stufe (b) mechanisch entwässert, vorzugsweise unter Verwendung einer Kammerfilterpresse, einer Membranfilterpresse, eines Vakuumbandfilters oder einer Zentrifuge.

5

- Anschließend wird das entwässerte und gegebenenfalls mit Wasser gewaschene Kristallwasser-haltige Calciumaluminathydrat-Präzipitat bei einer Temperatur zwischen 50 und 200°C, getrocknet und zerkleinert, vorzugsweise gemahlen, oder es wird bei einer Temperatur von 200 bis 1300°C, vorzugsweise von 200 bis 500°C, getrocknet bzw. calciniert und zerkleinert, vorzugsweise gemahlen.

- Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird der entwässerte und gegebenenfalls mit Wasser gewaschene Filterkuchen der Stufe (b) in Wasser suspendiert und in der Stufe (c) mit mindestens einer Mineralsäure und/oder mindestens einem Salz derselben versetzt unter Bildung eines kristallinen Calciumaluminatsalz-Präzipitats mit einem hohen Kristallwasser-Gehalt.
- 20 Dem in Wasser suspendierten Filterkuchen der Stufe (b) wird in der Stufe (c) als Mineralsäure vorzugsweise Salzsäure, Flußsäure, Schwefelsäure, Kiesel säure und/oder Kohlensäure bzw. Salze derselben, insbesondere deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Aluminium-Salze, zugegeben.
- 25 Dem in der Stufe (b) erhaltenen Filterkuchen, suspendiert in Wasser, gibt man vorzugsweise Sulfat in Form von Mineralsäuren oder deren Salzen im Verhältnis von 1 Gew.-Teil Al zu 4 bis 7 Gew.-Teilen SO₄, bezogen auf deren Ge samt-Aluminiumgehalt in der Suspension, zu.
- 30 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung gibt man zusätzlich Anionen der obengenannten Mineralsäure(n) oder/und deren Salze im

Verhältnis von 1 Gew.-Teil Aluminium zu 0,5 bis 10 Gew.-Teilen Anionen, bezogen auf den Gesamt-Aluminiumgehalt der Suspension, zu.

- Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Stufe (c) erhältliche, Kristallwasser-haltige Präzipitat kann durch Sedimentation abgetrennt und als solches verwendet werden, gegebenenfalls kann es aber auch vor der Verwendung entwässert, vorzugsweise unter Anwendung der Druckfiltration, insbesondere mittels einer Kammerfilterpresse oder einer Membranfilterpresse, sowie alternativ unter Verwendung eines Vakuumbandfilters oder einer Zentrifuge, gegebenenfalls mit Wasser gewaschen und anschließend schonend bei einer Temperatur unter 100°C, vorzugsweise zwischen 30 und 60°C, getrocknet und zerkleinert, vorzugsweise gemahlen, werden. Nach dem Abtrennen, Entwässern und Trocknen kann das Präzipitat aber auch bei einer Temperatur von 100 bis 500°C, vorzugsweise bei 100 bis 200°C, behandelt und zerkleinert, vorzugsweise gemahlen, werden.

- Die Fällungsreaktion in der Stufe (c) wird vorzugsweise in einer Behandlungszone, insbesondere in Rührwerksbehältern unter Rühren, oder in mehreren Behandlungszenen, insbesondere in mehreren hintereinander geschalteten Behältern unter Rühren, kontinuierlich durchgeführt.

Die Fällung in der Stufe (c) wird vorzugsweise innerhalb einer Reaktionszeit von 5 bis 3000 min, insbesondere von 120 bis 600 min, durchgeführt bei einer Temperatur von vorzugsweise 5 bis 60°C, insbesondere von 20 bis 40°C.

- Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Präzipitat kann nach dem Entwässern, jedoch auch unter Verwendung geeigneter Dispergatoren suspendiert und als Füllstoff- oder Streichpigment-Suspension zur Herstellung von Zellstoff, Papier, Pappe oder Karton sowie für die Herstellung von Farben und Läcken, Baustoffen, z.B. Putzen, verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der wie vorstehend beschrieben hergestellten, Kristallwasser-haltigen Produkte als flammhemmender Füllstoff für den Brandschutz in Baustoffen, Isoliermaterialien, Putzen, Tapeten, Pappen, Papieren bei der Herstellung von Farben und Lacken, als

- 5 Füllstoff zur Herstellung von Gips- bzw. Bauplatten oder als hydraulisch aktives Additiv zur Herstellung von Quellzementen, Quellgipsen, Estrichen und Putzen, sowie zur Mikrofaserbewehrung in Zementen und Mörteln.

Dabei gilt, daß das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Prä-

- 10 zipitat auf Basis einer kristallinen Kristallwasser-haltigen Calciumverbindung sowohl in Form einer Slurry oder Suspension als auch in Form eines trockenen Feststoffes oder auch in calcinierter und gemahlener Form als Füllstoff bzw. Additiv eingesetzt werden kann.

- 15 Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Kristallwasser-haltigen Calciumverbindungen als Präzipitat im entwässerten und gemahlenen Zustand als Additiv in der Baustoffindustrie, vorzugsweise als Quellkomponente für Zemente und für das explosionsfreie Sprengen sowie zur Mikrofaserbewehrung für Zemente
20 oder Mörtel.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

25 Beispiel 1

Einem Rührkessel werden nacheinander zugegeben:

4000 kg Wasser,

- 30 1500 kg Aluminiumbeizlauge mit 6 Gew.-% Al und 18 Gew.-% Na₂O
450 kg Calciumoxid, als Kalkmilch suspendiert in Wasser

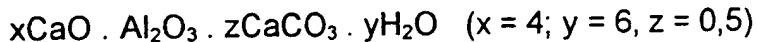
9

- Durch chemische Umsetzung entsteht ein weißes Kristallwasser-haltiges Calciumaluminathydrat-Präzipitat. Nach einer Rührzeit von 200 min hat sich das zuvor alkalisch gelöste Aluminium zu über 90 % in schwerlösliches Calciumaluminathydrat-Präzipitat umgesetzt. Das Präzipitat wird als Filterkuchen abgetrennt, mit Wasser gewaschen und wie folgt verarbeitet:

- 5 a) entweder getrocknet und gegebenenfalls gemahlen
 b) oder mit Wasser suspendiert und gemäß Stufe (c) des Verfahrens chemisch weiterbehandelt.

10

Die gewonnene Verbindung lag wie folgt vor:

15 Beispiel 2

Einem Rührkessel werden nacheinander zugegeben:

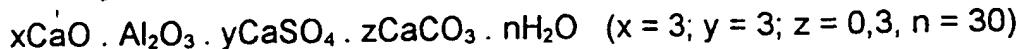
8000 kg Wasser

- 20 1000 kg suspendiertes Calciumaluminathydrat-Präzipitat mit 6 Gew.-% Al und 14 Gew.-% CaO, hergestellt nach Beispiel 1
 350 kg Schwefelsäure mit 45 Gew.-% SO₄
 250 kg Eloxalsäure⁷ mit 1 Gew.-% Al und 20 Gew.-% SO₄

25 ⁷ Aluminium-haltige Schwefelsäure aus Eloxierbetrieben.

- Durch chemische Umsetzung entsteht ein hochweißes Kristallwasser-haltiges Calciumaluminatsalz-Präzipitat. Nach einer Rührzeit von 300 min hat sich das zuvor gelöste Sulfat zu über 90 % in schwerlösliches Calciumaluminatsalz-Präzipitat umgesetzt. Das Präzipitat wird als Filterkuchen abgetrennt und zerkleinert oder suspendiert oder gegebenenfalls getrocknet oder mahlgetrocknet.

Die gewonnene Verbindung lag wie folgt vor:

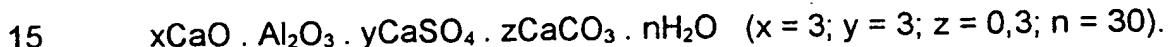


5

Beispiel 3

Dieses Beispiel wurde wie Beispiel 2 durchgeführt, wobei jedoch anstelle von
350 kg Schwefelsäure mit 45 Gew.-% SO₄ 300 kg Gips mit 50 Gew.-% SO₄
10 verwendet wurden. Die übrigen Verfahrensschritte waren die gleichen wie in
Beispiel 2.

Die gewonnene Verbindung lag wie folgt vor:



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung Kristallwasser-haltiger Calciumverbindungen,
5 dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) durch chemische Reaktion zwischen einer wäßrigen alkalischen Natriumaluminat-Lösung und festem oder gelöstem bzw. suspendiertem
10 Calcium(hydr)oxid (Kalkmilch) in Gegenwart von Kohlendioxid oder Carbonat ein Präzipitat aus einem Gemisch von Kristallwasser-haltigen Calciumaluminathydraten mit der folgenden modalen Summenformel herstellt:
$$xCaO \cdot Al_2O_3 \cdot zCaCO_3 \cdot yH_2O$$
 (worin $x = 3-6$, $y = 6-32$, $z = 0-1$) und
15
 - b) das dabei erhaltene Präzipitat in an sich bekannter Weise durch Sedimentation abtrennt, entwässert, gegebenenfalls mit Wasser wäscht und den dabei erhaltenen Filterkuchen entweder trocknet und/oder calciniert und/oder mahlt,
20
 - c) oder den in der Stufe (b) erhaltenen Filterkuchen in feuchter und/oder getrockneter Form in Wasser suspendiert und mit mindestens einer Mineralsäure und/oder mindestens einem Salz derselben versetzt unter Bildung eines Kristallwasser-haltigen Calciumaluminatsalz-Präzipitats,
25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als
30 wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung eine Abfallbeizlauge, wie sie bei der Oberflächenbehandlung von Aluminiummetall gewonnen wird, einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung bzw. Abfallbeizlauge verwendet, in der Na_2O und Al_2O_3 in einem Molverhältnis von (1,0 bis 10,0):1, vorzugsweise von (1,2 bis 2,5):1, vorliegen.
- 5
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (a) die wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung vorlegt und dann Calcium(hydr)oxid zugibt.
- 10 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (a) Calcium(hydr)oxid vorlegt und dann die wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung zugibt.
- 15 6. Verfahren Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man, bezogen auf 1 mol Al_2O_3 -Äquivalent, 2 bis 8 mol CaO-Äquivalent, vorzugsweise 3 bis 5 mol CaO-Äquivalent, zugibt.
- 20 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Präzipitat-Fällung in der Stufe (a) innerhalb einer Reaktionszeit von 5 bis 3000 min, vorzugsweise von 60 bis 600 min, bei einer Temperatur von 5 bis 60°C, vorzugsweise von 30 bis 50°C, durchführt.
- 25 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Calciumaluminathydrat-Präzipitat in der Stufe (b) mechanisch entwässert, vorzugsweise unter Anwendung einer Druckfiltration, insbesondere mittels einer Kammerfilterpresse oder einer Membranfilterpresse, sowie alternativ unter Verwendung eines Vakuumbandfilters oder einer Zentrifuge.
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das entwässerte Calciumaluminathydrat-Präzipitat bei einer Temperatur von < 100°C trocknet und zerkleinert, vorzugsweise mahlt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das entwässerte Calciumaluminathydrat-Präzipitat bei einer Temperatur von 100 bis 1300°C, vorzugsweise von 100 bis 500°C, trocknet bzw. calciniert und 5 zerkleinert, vorzugsweise mahlt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den entwässerten und gegebenenfalls gewaschenen Filterkuchen der Stufe (b) in Wasser suspendiert und mit mindestens einer 10 Mineralsäure und/oder mindestens einem Salz derselben versetzt unter Bildung eines Kristallwasser-haltigen hochweißen Calciumaluminatsalz-Präzipitats, das man gegebenenfalls nach Anspruch 9 oder Anspruch 10 weiterverarbeitet.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mineralsäure Salzsäure, Flußsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und/oder Kohlensäure bzw. Salze derselben, insbesondere deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Aluminiumsalze, verwendet.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mineralsäure eine Aluminium-haltige Schwefelsäure, vorzugsweise eine Abfallsäure aus Eloxit-Betrieben, verwendet.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man dem in Wasser suspendierten Filterkuchen der Stufe (b), bezogen auf dessen Gesamt-Aluminiumgehalt, Sulfat im Verhältnis 1 Gew.-Teil Al zu 4 bis 7 Gew.-Teilen SO₄ zugibt.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich Anionen der in Anspruch 12 genannten weiteren Mineralsäure(n) und/oder deren Salze in Mengen von 1 Gew.-Teile Al zu 0,5 bis 10 Gew.-

Teilen Anionen, bezogen auf den Gesamt-Aluminiumgehalt der Suspension, zugibt.

16. Verwendung der bei dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 erhaltenen Produkte in Form einer wäßrigen Suspension und/oder in fester Form als hochweißes Streich-Pigment für die Oberflächenbeschichtung von Papier oder als Füllstoff bei der Herstellung von Papier oder bei der Herstellung von Farben und Lacken, vorzugsweise für den Innen- und Außenbereich.
- 10 17. Verwendung der bei dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 erhaltenen Produkte als flammhemmender Füllstoff für den Brandschutz in Baustoffen, Isoliermaterialien, Putzen, Tapeten, Pappen, Papieren, für die Herstellung von Farben und Lacken, als Füllstoff zur Herstellung von Gips- bzw. Bauplatten oder als hydraulisch aktives Additiv zur Herstellung von Quellzementen, Quellgipsen und Estrichen, zur Mikrofaserbewehrung in Zementen und Mörteln oder als Quellkomponente bei der Herstellung von explosionsfreien Sprengstoffen.
- 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No

PCT/EP 98/07174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C01F7/00 D21H17/67 D21H19/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 636 830 A (WALL) 28 April 1953 (1953-04-28) the whole document ---	1,3,4,6, 7,9,16, 17
X	DE 196 11 454 A (RETHMANN LIPPEWERK RECYCLING G) 25 September 1997 (1997-09-25) the whole document ---	16,17
A	WO 92 15525 A (BAERLOCHER GMBH) 17 September 1992 (1992-09-17) the whole document ---	2,12,13
A	DD 153 967 A (WOLF FRIEDRICH;HEYER WOLFGANG) 17 February 1982 (1982-02-17) --	1,12-17
A		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 1999

Date of mailing of the international search report

20/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl

Authorized officer

Zalm, W

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 723 933 A (KEMIRA KEMI AB) 31 July 1996 (1996-07-31) the whole document -----	1, 12-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07174

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2636830	A 28-04-1953	NONE		
DE 19611454	A 25-09-1997	WO	9735807 A	02-10-1997
WO 9215515 E	A 17-09-1992	DE	4106403 A	03-09-1992
		AU	1267492 A	06-10-1992
		MX	9200874 A	01-09-1992
		PT	100172 A	31-05-1993
DD 153967	A 17-02-1982	NONE		
EP 0723933	A 31-07-1996	SE	508128 C	31-08-1998
		AU	4213896 A	01-08-1996
		CA	2167890 A	25-07-1996
		FI	960327 A	25-07-1996
		JP	8310811 A	26-11-1996
		NO	960273 A	25-07-1996
		NZ	280873 A	22-09-1997
		SE	9500264 A	29-08-1996
		US	5904856 A	18-05-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 98/07174

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C01F7/00 D21H17/67 D21H19/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C01F D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 636 830 A (WALL) 28. April 1953 (1953-04-28) das ganze Dokument ---	1, 3, 4, 6, 7, 9, 16, 17
X	DE 196 11 454 A (RETHMANN LIPPEWERK RECYCLING G) 25. September 1997 (1997-09-25) das ganze Dokument ---	16, 17
A	WO 92 15525 A (BAERLOCHER GMBH) 17. September 1992 (1992-09-17) das ganze Dokument ---	2, 12, 13
A	DD 153 967 A (WOLF FRIEDRICH; HEYER WOLFGANG) 17. Februar 1982 (1982-02-17) ---	1, 12-17
A		-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"V" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12. Juli 1999

20/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Bevollmächtigter Bediensteter

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 723 933 A (KEMIRA KEMI AB) 31. Juli 1996 (1996-07-31) das ganze Dokument -----	1,12-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 98/07174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2636830	A	28-04-1953	KEINE		
DE 19611454	A	25-09-1997	WO	9735807 A	02-10-1997
WO 9215525	A	17-09-1992	DE	4106403 A	03-09-1992
			AU	1267492 A	06-10-1992
			MX	9200874 A	01-09-1992
			PT	100172 A	31-05-1993
DD 153967	A	17-02-1982	KEINE		
EP 0723933	A	31-07-1996	SE	508128 C	31-08-1998
			AU	4213896 A	01-08-1996
			CA	2167890 A	25-07-1996
			FI	960327 A	25-07-1996
			JP	8310811 A	26-11-1996
			NO	960273 A	25-07-1996
			NZ	280873 A	22-09-1997
			SE	9500264 A	29-08-1996
			US	5904856 A	18-05-1999